

DIAMINOBENZENE DERIVATIVE, POLYIMIDE, AND LIQUID CRYSTAL ORIENTATION FILM

Patent number: JP6136122
Publication date: 1994-05-17
Inventor: NIHEI TAKAYASU; others: 05
Applicant: NISSAN CHEM IND LTD
Classification:
- **international:** C08G73/10; C07C217/76; G02F1/1337
- **european:**
Application number: JP19920284623 19921022
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6136122

PURPOSE: To obtain a polyimide having improved surface characteristics and suitable for a liq. crystal orientation film by cyclizing a polyimide precursor obtd. by the reaction of a diamine contg. a specific diaminobenzene deriv. with a tetracarboxylic acid compd.

CONSTITUTION: A diamine contg. at least 1mol% diaminobenzene deriv. of formula I (wherein n is 7-21) is reacted with a tetracarboxylic acid and its deriv. to give a polyimide precursor having a reduced viscosity (at 30 deg.C, in N-methylpyrrolidone, in a concn. of 0.5g/dl) of 0.05-5.0dl/g, which is cyclized to give a polyimide contg. at least 1mol% repeating units of formula II (wherein A is a tetracarboxylic acid residue; n is 7-21). The polyimide has improved surface characteristics and is suitable esp. for an orientation film of a liq. crystal display device.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

特開平6-136122

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 73/10	NTF	9285-4J		
C 07 C 217/76		7457-4H		
G 02 F 1/1337	5 2 5	9225-2K		

審査請求 未請求 請求項の数7(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-284623

(22)出願日 平成4年(1992)10月22日

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 仁平 貴康

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

(72)発明者 阿部 豊彦

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

(72)発明者 向当 宣昭

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

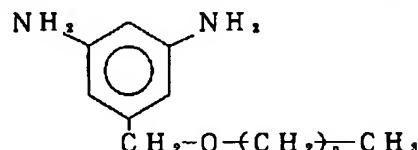
(54)【発明の名称】ジアミノベンゼン誘導体及びポリイミド及び液晶配向膜

(57)【要約】

【目的】 液晶セル用配向膜用途において、吸湿安定性があり且つ膜のラビングにより広い範囲にわたってチルト角を制御できるポリイミド、及びその原料の一つであるジアミノベンゼンを提供する。

【構成】 下記化学式〔1〕で示されるジアミノベンゼン誘導体、及びそれをジアミン成分の一部として使用したジアミン-テトラカルボン酸から成るポリイミド、及び該ポリイミドを使用した液晶配向膜。

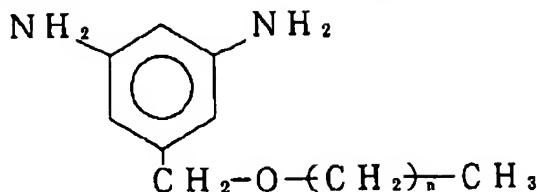
【化1】



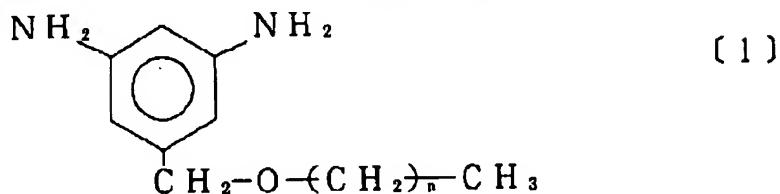
(1)

【特許請求の範囲】

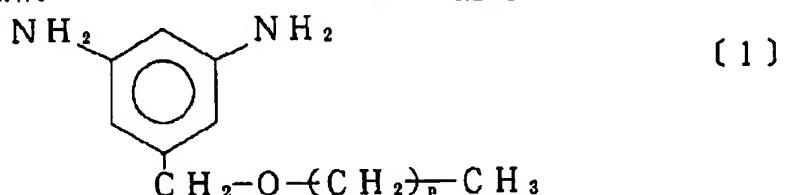
【請求項1】 一般式〔1〕



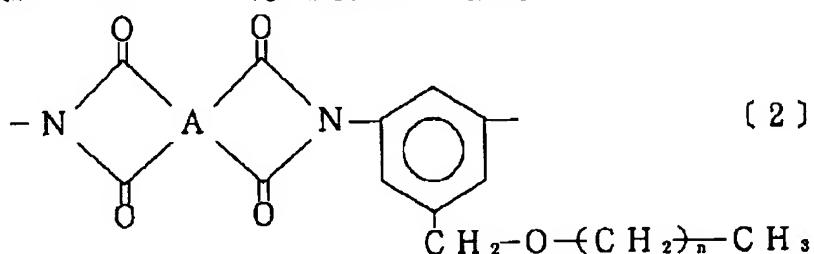
(式中、nは7以上21以下の整数を表す)で表される
ジアミノベンゼン誘導体。 ※【請求項2】 一般式〔1〕
※10 【化2】



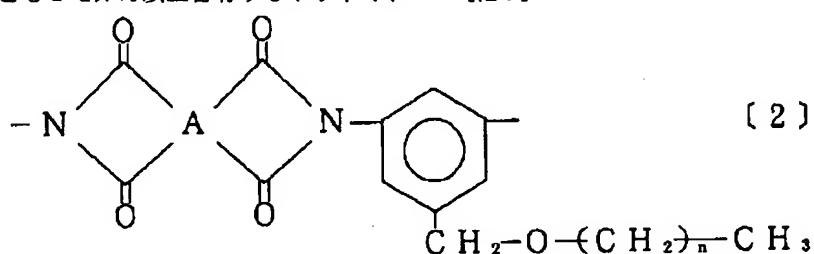
中のnが11以上21以下の整数である請求項1記載の
ジアミノベンゼン誘導体。 ★【請求項3】 一般式〔1〕
★ 【化3】



(式中、nは7以上21以下の整数を表す)で表される
ジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有
するジアミンとテトラカルボン酸およびその誘導体とを
反応させ、還元粘度が0.05~5.0 dl/g (温度3) ☆0℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl)の
ポリイミド前駆体とし、これを閉環させて成る、一般式
〔2〕 【化4】



(式中、Aはテトラカルボン酸を構成する4価の有機
基、nは7以上21以下の整数を表す)で表される繰り
返し単位を少なくとも1モル%以上含有するポリイミド。
◆ド。 【請求項4】 一般式〔2〕
【化5】



(式中、Aはテトラカルボン酸を構成する4価の有機
基、nは7以上21以下の整数を表す)で表されるジア
ミノベンゼン誘導体を少なくとも5モル%以上含有する
ことを特徴とする請求項3記載のポリイミド。

【請求項5】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、脂

肪式テトラカルボン酸及びその誘導体であることを特徴
とする請求項3記載のポリイミド。

【請求項6】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、1,
2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物であるこ
とを特徴とする請求項3記載のポリイミド。

【請求項7】 請求項3に記載のポリイミドを用いた液晶配向膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なジアミノベンゼン誘導体及び該化合物を原料の1つとして合成されるポリイミドに関するものであり、更に詳しくはポリイミドの表面特性を改質するために工業的に製造容易で有用な長鎖アルキル基を有するジアミンおよび、該化合物を原料の1つとして合成される側鎖に長鎖アルキル基を有する表面特性が改質されたポリイミドに関するものである。本発明の表面特性が改質されたポリイミドは、液晶表示素子の配向膜用として用いるのに特に有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられている。しかし、近年の電気・電子分野の発展は目覚ましく、それに対応して、用いられる材料に対しても益々高度な特性が要求されるようになっている。

【0003】 例えば、従来からポリイミドとして一般に知られている全芳香族ポリイミドは、機械的強度、耐熱性は優れているものの分子構造自身の極性が高く、結果的に吸湿安定性に乏しいという欠点を有し、電気・電子素子用の保護材料、絶縁材料として用いる場合には、大きな問題となっていた。更に、液晶表示素子の配向膜用途においては、塗膜表面の均質性と耐久性ゆえに、これまでポリイミドがもっぱら用いられてきた。しかし、表示素子の高密度化、高性能化が図られる中で、ポリイミド塗膜の表面特性が特に重視され、従来のポリイミドにはない新たな特性の付与が必要になってきている。そこで、以下にこの点について詳しく説明する。

【0004】 液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレー用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。なかでも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、且つ液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものである。

【0005】 このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行に配向させること、更に、液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角（以下、チルト角という）をもって配向させることが重要である。この様に液晶分子を配向させる代表的な方法としては、従来より2つの方法が知られている。

【0006】 第1の方法は、酸化けい素等の無機物を基板に対し斜めから蒸着することにより基板上に無機膜を

形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では、一定のチルト角を有する安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。第2の方法は、基板表面に有機被膜を設け、その表面を綿、ナイロン、ポリエチレン等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。しかし、ポリイミドのラビングによって得られるチルト角は通常1~3°程度であり、それ以上の高いチルト角を得るのは困難であった。

【0007】

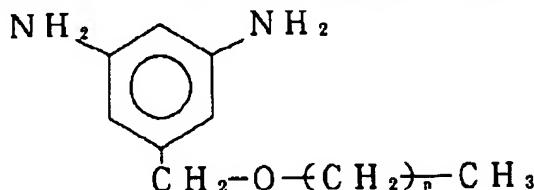
【発明が解決しようとする課題】 ポリイミドの吸湿安定性を改良するために、近年、様々な化学構造を有するポリイミドが合成されている。例えば、特開昭61-83228号、特開昭61-118424号などには、ポリイミドの原料の

10 1つとしてポリシロキサン末端にアミノ基を有するジアミンを用い、ポリイミド/シロキサンブロック共重合体とし、ポリイミドにはつ水性を持たせようとする試みが提案されている。この場合には、シロキサン含量の増加と共にポリイミドのはつ水性は大きくなるものの塗膜形成能が低下するという問題があった。また、特開平2-49029号、特開平2-60933号などには、ポリイミドの原料の1つとしてフッ素を含有するジアミン又は酸無水物を用い、ポリイミド分子骨格中にはつ水性のフッ素を多量に導入し、ポリイミドに発水性を持たせようとする試みが提案されている。しかし、この様なフッ素を含有するジアミン又は酸無水物の合成は容易ではなく、工業的に生産しうる方法ではなく、より容易にポリイミドにはつ水性を持たせる原料の開発が望まれていた。

【0008】 また、液晶配向膜の分野においては、これまでポリイミドなどの有機膜をラビングする方法では、高いチルト角を安定に得ることは困難であった。これを解決する手段として、特願昭62-142099号には、長鎖アルキルアミンとポリイミド前駆体の反応物より成る液晶配向処理剤が提案されている。この場合には、長鎖アルキル基の導入によりチルト角が高くなることが示されたが、導入量に限界があるため得られるチルト角には限度があった。又、特開平1-262527、特開平1-262528号には、長鎖アルキル化合物とポリイミド前駆体の混合物よりなる液晶配向剤が提案されている。この場合には、長鎖アルキル基の導入量に制限がなく、その導入量により広い範囲でチルト角を制御することが可能となった。しかし、この様な混合物の場合にはポリイミド表面のアルキル基の密度が塗布膜厚により変化し、チルト角が膜厚によって変化するという問題があった。

【0009】 これに対し、特開昭64-25126号には、アル

キル基を有するジアミンを原料としたポリイミドよりも液晶配向処理剤が提案されている。これによって塗布膜厚によるチルト角の変化を抑えることはできるものの、ジアミンあたりのアルキル基の密度が低いため、得られるチルト角には限界があった。また、特開平4-7333号には、鎖状アルキル基を有するジアミンを原料としたポリイミドが提案されている。しかし、これらのジアミンの合成は容易でなく、これらを原料としてポリイミドの重合を行うと十分な高分子量体が得られず配向膜としての特性にも問題であった。この様に、ポリイミドの*10



[1]

【0012】(式中、nは7以上21以下の整数を表す)で表されるジアミノベンゼン誘導体、
2) 一般式〔1〕中のnが11以上21以下の整数である上記1)のジアミノベンゼン誘導体、
3) 一般式〔1〕で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルタルボン酸の総合物※

*ラビングにより、広い範囲でチルト角の制御ができる、しかも、塗布膜厚によりチルト角が変化しない工業的に有用な配向剤の開発が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

1) 一般式〔1〕

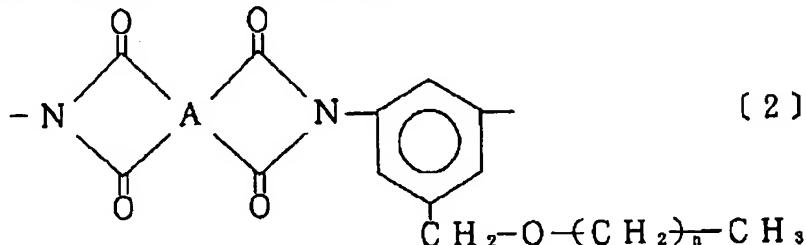
【0011】

【化6】

※ポン酸およびその誘導体とを反応させ、還元粘度が0.05~5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させて成る、一般式〔2〕

【0013】

【化7】



[2]

【0014】(式中、Aはテトラカルボン酸を構成する4価の有機基、nは7以上21以下の整数を表す)で表される繰り返し単位を少なくとも1モル%以上含有するポリイミド、

4) 一般式〔1〕で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも5モル%以上含有することを特徴とする上記3)のポリイミド、
5) テトラカルボン酸及びその誘導体が、脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体であることを特徴とする上記3)のポリイミド、
6) テトラカルボン酸及びその誘導体が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物であることを特徴とする上記3)のポリイミド、
7) 上記3)記載のポリイミドを用いた液晶配向膜、に関するものである。

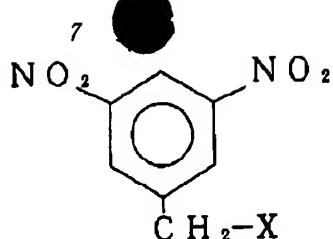
【0015】本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が

容易であり、これを原料の1つとしてポリイミドを合成することにより、側鎖に直鎖状アルキル基を有するポリイミドの高分子量体が容易に得られ、はっ水性などのポリイミドの表面特性を改質することができる。特に、液晶表示素子の配向膜用途の場合、このジアミノベンゼン誘導体のモル分率を調節することによりポリイミド表面のアルキル基の分布密度を任意に調節することができ、広い範囲に渡りチルト角の制御が可能であり、又、チルト角の膜厚依存性も少なく、安定した配向性を得ることができる。

【0016】本発明の一般式〔1〕で表されるジアミノベンゼン誘導体は、例えば、以下に述べる製造法により合成することができる。即ち、一般式〔3〕

【0017】

【化8】



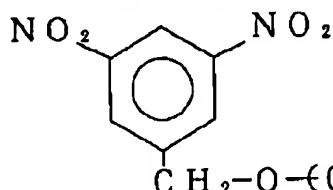
(3)

【0018】(式中、Xはハロゲン原子を表す)で表さ
れるハロゲン化ジニトロベンジルと、一般式【4】 * 【0019】
* 【化9】



(4)

【0020】(式中、nは7以上21以下の整数を表す)で表される直鎖状アルキルアルコールとを、溶媒中
塩基存在下で反応させることにより、一般式【5】 * 【0021】
【化10】



(5)

【0022】(式中、nは7以上21以下の整数を表す)で表されるジニトロベンゼン誘導体をまず合成し、
更に一般式【5】で表される化合物中のニトロ基を通常の方法で還元してアミノ基に変換することにより目的とする前記一般式【1】で表されるジアミノベンゼン誘導体を合成することができる。

【0023】前記一般式【3】で表されるハロゲン化ジニトロベンジルとしては、3,5-ジニトロクロロベンジル、3,5-ジニトロプロモベンジル、3,5-ジニトロヨードベンジルなどを例示することができる。また、前記一般式【4】で表される直鎖状アルキルアルコールとしては、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカンオール、1-ドекアノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、1-ペントデカノール、1-ヘキサデカノール、1-ヘプタデカノール、1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-エイコサノール、1-ヘンエイコサノール、1-ドекサノールなどを例示することができる。

【0024】前記一般式【3】で表されるハロゲン化ジニトロベンジルと一般式【4】で表される直鎖状アルキルアルコールとの反応において用いる塩基としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウムなどの無機塩が好適に用いられる。この反応において、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウルブロミド、テトラブチルアンモニウルヨウジドなどの相間移動触媒を共存させることにより本反応をより円滑に進行させることもできる。

【0025】本反応に用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの有機溶媒を用いることができ、更にジメチル

20 ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒を用いることが好適である。本反応の反応温度は、-30～150℃の任意の温度を選択できる。

【0026】前記一般式【5】で表されるジニトロベンゼン誘導体から本発明の前記一般式【1】で表されるジアミノベンゼン誘導体へ導く還元反応は、ジボラン、水素化ホウ素リチウムなどの還元剤と反応させることにより容易に進行し、又、塩化亜鉛存在下、トリクロロシラン、トリプロピルシラン、トリエチルシランなどのヒドロシラン化合物と反応させても目的物を得ることができる。更に、その他にも水素ガス雰囲気下ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム等の金属を触媒とした接触還元を行うことができる。

【0027】この反応に用いる溶媒としては、反応に関与しないものであればよく、アルコール、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、ベンゼン、トルエンなどを例示することができる。この反応の反応温度は、-100～150℃、好ましくは-50～100℃の範囲で行うことができる。

40 【0028】以上述べたような製造方法により得られる前記一般式【1】で表される本発明のジアミノベンゼン誘導体は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸2無水物などのテトラカルボン酸及びその誘導体との重縮合を行うことにより、側鎖に直鎖状アルキル基を有するポリイミドを合成することができる。

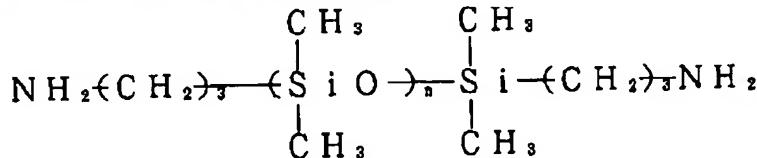
【0029】本発明のポリイミドを得る方法は特に限定されない。具体的にはテトラカルボン酸及びその誘導体と一級ジアミンを反応、重合させてポリイミド前駆体とし、閉環イミド化して得ることができる。本発明のポリ

イミドを得るために使用されるテトラカルボン酸及びその誘導体は、特に限定されない。

【0030】その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジンテトラカルボン酸、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロベンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0031】特に、配向膜用途としては、塗膜の透明性の点から脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、更に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。又、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0032】本発明は、テトラカルボン酸およびその誘導体と一般式〔1〕で表されるジアミノベンゼン誘導体(以下、アルキルジアミンと略す)とそれ以外の一般的ジアミン(以下、一般ジアミンと略す)を共重合すること*40



【0036】(式中、nは1から10の整数を表す)等のジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するアルキルジアミンのモル数の

*とにより、側鎖に炭素数8以上の直鎖状アルキル基を有するポリイミドとし、側鎖のアルキル基密度を調節することにより撥水性などのポリイミドの表面特性を改質し、更には液晶の高められたチルト角を広い範囲で安定に制御しようとするものである。従って、本発明のポリイミドを得るために使用されるジアミンは、アルキルジアミンを必須成分とする。

【0033】アルキルジアミン中のアルキル基は炭素数8以上の直鎖状アルキル基であり、好ましくは炭素数10以上2以上の直鎖状アルキル基であり、合成面の容易さから実質的には炭素数12以上22以下の直鎖状アルキル基である。炭素数が大きいほどポリイミドのはつ水性を高める効果が大きくなり、また、チルト角を高める効果が大きくなる。

【0034】アルキルジアミン以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであつて、特に限定されるものではない。あえてその具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェニル)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には、

【0035】

【化11】

50 割合を調節することによりはつ水性などのポリイミドの表面特性を改質でき、更に液晶配向膜として用いる場合には液晶のチルト角を1°から90°の広い範囲に渡って安定に制御できる。この際のアルキルジアミンの割合は1モル%以上10モル%以下であり好ましくは、5

モル%以上100モル%以下である。

【0037】テトラカルボン酸及びその誘導体とアルキルジアミン及び一般ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物のモル数とアルキルジアミンと一般ジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0038】重合度が小さすぎると配向膜として使用する際にポリイミド膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定となる。

【0039】又、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って本反応における生成物の重合度は、ポリイミド(樹脂)前駆体溶液の還元粘度換算で0.05～5.0d1/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/d1)とするのが好ましい。

【0040】テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般にはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に一級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸二無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

【0041】テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は-20から150℃、好ましくは-5から100℃の任意の温度を選択することができる。

【0042】更に、このポリイミド前駆体を100～400℃で加熱脱水するか、又は通常用いられているトリエチルアミン/無水酢酸などのイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。本発明のポリイミドを電気・電子素子の絶縁膜、保護膜、更には液晶表示素子の配向膜として使用する際しては、基板上に均一膜厚のポリイミド塗膜を形成する必要がある。このポリイミド塗膜を形成するには、通常はポリイミド前駆体溶液をそのまま基板に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いても良く、又、生成したポリイミド前駆体を大過剰の水、メタノールのごとき貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてよい。上記ポリイミド前駆体溶液の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

【0043】それらの溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独

でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。

【0044】又、基板上で加熱イミド化させる温度は100～400℃の任意の温度を採用できるが、特に150～350℃の範囲が好ましい。

【0045】一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸二無水物と一級ジアミンを反応して得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、100から350℃、好ましくは120から250℃の任意の温度を選択できる。

【0046】又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。

【0047】このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0048】その他、単独ではこのポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えても構わない。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0049】又、ポリイミド膜と基板の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。この溶液を基板上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すれば充分であり、通常は80から150℃で充分である。

【0050】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

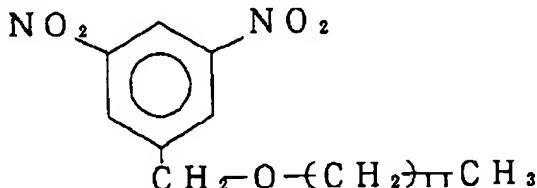
【0051】1. ジニトロベンゼン誘導体の合成

実施例 1

1-ドデカノール30.9g(0.166mol)及び水素化ナトリウム7.31g(0.183mol)をテトラヒドロフラン300ml中で還留下6時間反応させた。この溶液に、3,5-ジニトロベンジルクロリド30.1g(0.139mol)をテトラヒドロフラン300mlに溶解した溶液を-20℃で滴下した後、室温で2時間反応させた。テトラヒドロフランを留去後、水/クロロ

ホルムで洗浄し、薄茶色の固体を得た。この固体をクロロホルムに溶解させシリカゲルカラムを用いて精製し、下記構造式〔6〕のジニトロベンゼン誘導体15.8g（収率31%）を白色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

【0052】IRスペクトル(cm^{-1}) ;3110, 2918, 2840, 1552 (二トロ基による特性吸収)、1458, 1330 (二トロ基による特性吸収)、1124 (エーテル結合による特性吸*



〔6〕

【0054】次に、得られたジニトロベンゼン誘導体10gをジオキサン100mlに溶解し、5%パラジウムカーボン2gを添加し、水素を通しながら室温で12時間還元反応を行った。触媒を濾過した後、水200ml添加し、得られた析出物をn-ヘキサンで再結晶した。その結果、下記構造式〔7〕のジアミノベンゼン誘導体6.0g（収率72%）を淡茶色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

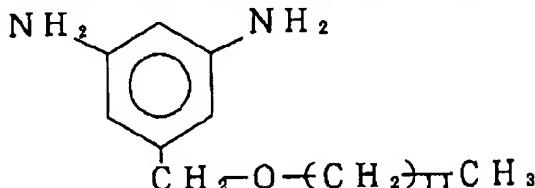
【0055】IRスペクトル(cm^{-1}) ;3398, 3170 (アミノ基による特性吸収)、2915, 2850, 1588, 1450, 136

5 (ジアミノフェニル基による特性吸収)、1195, 1110 (エーテル結合による特性吸収)、1100, 809, 715
¹H-NMRスペクトル δ (CDCl_3) ;0.90(3H, t, CH₃), 1.06-1.67(20H, m, -CH₂-), 3.44(6H, m, -O-CH₂-, NH₂), 4.29(2H, s, -CH₂-O-), 6.00(2H, bs, β -H), 6.15(1H, bs, α -H)

【0056】

【化13】

〔7〕



【0057】実施例 2

実施例 1において1-ドデカノールの代わりに1-ヘキサデカノール40.2g(0.166mol)を用いた以外は同様の反応を行い、下記構造式〔8〕のジニトロベンゼン誘導体18.2g（収率31%）を薄茶色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

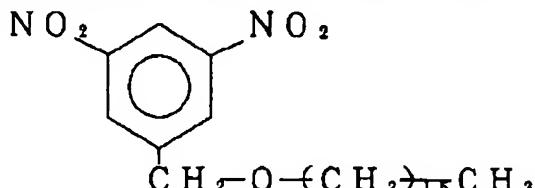
【0058】IRスペクトル(cm^{-1}) ;3114, 2910, 2847, 1539 (二トロ基による特性吸収)、1469, 1349 (二★

30★トロ基による特性吸収)、1131 (エーテル結合による特性吸収)、920, 878, 808, 730
¹H-NMRスペクトル δ (CDCl_3) ;0.97(3H, t, CH₃), 1.09-1.69(28H, m, -CH₂-), 3.63(2H, t, -O-CH₂-), 4.72(2H, bs, -CH₂-O-), 8.58(2H, bs, β -H), 9.00(1H, bs, α -H)

【0059】

【化14】

〔8〕



【0060】次に、得られたジニトロベンゼン誘導体10gをジオキサン100mlに溶解し、実施例 1と同様に反応させ、下記構造式〔9〕のジアミノベンゼン誘導体6.0g（収率70%）を白色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

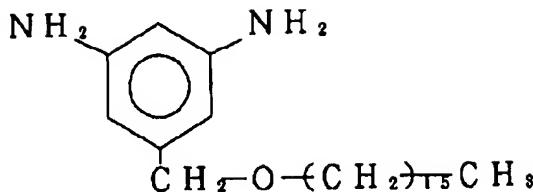
IRスペクトル(cm^{-1}) ;3409, 3110 (アミノ基による特性吸収)、2917, 2847, 1602, 1469, 1370 (ジアミ

ノフェニル基による特性吸収)、1195, 1110 (エーテル結合による特性吸収)、1103, 815, 723
¹H-NMRスペクトル δ (CDCl_3) ;0.89(3H, t, CH₃), 1.07-1.67(28H, m, -CH₂-), 3.42(6H, m, -O-CH₂-, NH₂), 4.30(2H, s, -CH₂-O-), 5.97(2H, bs, β -H), 6.13(1H, bs, α -H)

50 【0061】

15

【化15】



〔9〕

【0062】実施例 3

実施例 1において1-ドデカノールの代わりに1-オクタデカノール44.9g(0.166mol)を用いた以外は同様の反応を行い、下記構造式〔10〕のジニトロベンゼン誘導体13.8g(収率22%)を薄茶色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

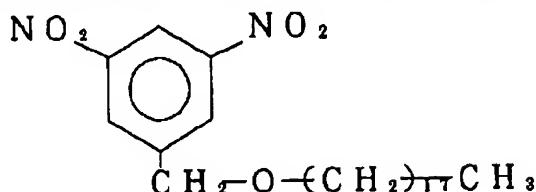
【0063】IRスペクトル(cm^{-1}) ;3115, 2912, 2850, 1539(ニトロ基による特性吸収)、1469, 1350(二*

*トロ基による特性吸収)、1128(エーテル結合による特性吸収)、915, 870, 803, 740

10 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル δ (CDCl_3) ;0.98(3H, t, CH_3), 1.10-1.72(32H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.60(2H, t, $-0-\text{CH}_2-$), 4.71(2H, bs, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 8.58(2H, bs, $\beta-\text{H}$), 9.02(1H, bs, $\alpha-\text{H}$)

【0064】

【化16】



〔10〕

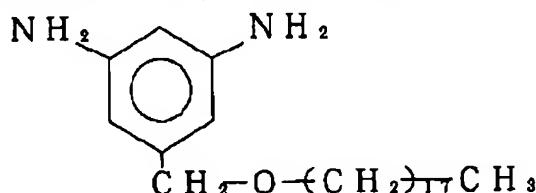
【0065】次に、得られたジニトロベンゼン誘導体10gをジオキサン100mlに溶解し、実施例 1と同様に反応させ、下記構造式〔11〕のジアミノベンゼン誘導体5.4g(収率62%)を白色粉末として得た。なお、生成物の確認は、IR, NMRより行った。

IRスペクトル(cm^{-1}) ;3409, 3111(アミノ基による特性吸収)、2920, 2844, 1600, 1491, 1400(ジアミノフェニル基による特性吸収)、1205, 1110(エーテル結合による特性吸収)

*ル結合による特性吸収)、1120, 817, 710
 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル δ (CDCl_3) ;0.88(3H, t, CH_3), 1.09-1.69(32H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.48(6H, m, $-0-\text{CH}_2-$, N H₂), 4.32(2H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.95(2H, bs, $\beta-\text{H}$), 6.12(1H, bs, $\alpha-\text{H}$)

【0066】

【化17】



〔11〕

【0067】次ぎに、実施例1～3で得られたジアミノベンゼン誘導体を用いて、ポリイミドの重合を行った。

であることを確認した。

【0068】2. ポリアミック酸の製造

実施例 4

実施例1で得られた構造式〔7〕のジアミノベンゼン誘導体30.7g(0.1mol)、1,2,3,4-シクロブantanテトラカルボン酸2無水物(以下、CBDAと略す)を19.6g(0.1mol)をN-メチルピロリドン(以下、NMPと略す)285gに溶解して、20℃で4時間攪拌し重縮合反応を行い、ポリアミック酸中間体溶液を調製した。

【0069】得られたポリマーの還元粘度は、0.83dL/g(濃度0.5g/dL, NMP中、30℃)であった。この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドであることを確認した。

【0070】実施例 5

実施例 4において、ジアミノベンゼン誘導体として実施例 2でえられた構造式〔9〕のジアミノベンゼン誘導体36.3g(0.1mol)を用い、NMPを317gとした以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、0.66dL/g(濃度0.5g/dL, NMP中、30℃)であった。

【0071】この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドであることを確認した。

【0072】実施例 6

実施例 4において、ジアミノベンゼン誘導体として実施例 3で得られた構造式〔11〕のジアミノベンゼン

50

誘導体39.1 g(0.1 mol)を用い、NMPを333gとした以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、0.56 dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

【0073】この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドであることを確認した。

【0074】実施例 7

実施例4において、構造式[7]のジアミノベンゼン誘導体30.7g(0.1 mol)の代わりに構造式[7]のジアミノベンゼン誘導体6.13g(0.02 mol)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPBと略す)を32.8 g(0.08 mol)を用い、NMPを332gとした以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、2.07 dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

【0075】この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドであることを確認した。

【0076】実施例 8

実施例7において、CBDAの代わりにビロメリット酸二無水物(以下、PMDAと略す)21.8 g(0.1 mol)を用い、NMPを385 gとした以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、2.30 dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

【0077】この溶液をガラス基板にコートし、250℃/1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、直鎖状アルキル基を含有するポリイミドであることを確認した。

【0078】比較例 1

実施例7において、構造式[7]のジアミノベンゼン*

【表1】試験結果

ジアミノベンゼン誘導体 (実施例)	ポリイミド (実施例)	熱処理 (℃)	接触角 (°)	チルト角 (°)
1	4	180	82	90
2	5	180	94	90
3	6	180	98	90
1	7	180	75	4.6
1	8	180	77	4.4
—	比較例 1	180	65	2.1
—	比較例 2	180	63	2.0

【0082】

【発明の効果】本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、これを原料の1つとしてポリイミドを合成することにより、容易に高分子量のポリイミドを重合することができ、撥水性などのポリイミドの表面特性を

*誘導体を用いず、BAPB41.0 g(0.1 mol)、NMP 343 gを用いた以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、1.20 dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

【0079】比較例 2

実施例8において、構造式[7]のジアミノベンゼン誘導体を用いず、BAPB41.0 g(0.1 mol)、NMP 356 gを用いた以外は、同様にしてポリアミック酸中間体溶液を調製した。得られたポリマーの還元粘度は、1.20 dl/g(濃度0.5g/dl、NMP中、30℃)であった。

参考例

次ぎに、実施例4～8、比較例1～2で得られたポリアミック酸中間体溶液をガラス基板上にコートし、180℃/1時間熱処理してポリイミド塗膜を形成させ、以下に示す方法によりポリイミド表面の撥水性と液晶配向膜とした場合の液晶のチルト角を測定した。

【0080】撥水性の評価：ポリアミック酸中間体溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度6%の溶液とし、ガラス基板に3500回転/分でスピンドルコートし、80℃で10分、180℃で1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させ、この塗膜上の水の接触角を測定した。

チルト角の評価：ポリアミック酸中間体溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度6%の溶液とし、透明電極付ガラス基板に3500回転/分でスピンドルコートし、80℃で10分、180℃で1時間熱処理して、均一なポリイミド塗膜を形成させた。

【0081】この塗膜を布でラビングした後、50μmのスペーサーを挟んでラビング方向を平行にして組み立て、液晶(メルク社製：ZLI-2293)を注入してホモジニアス配向したセルを作製した。このセルについて結晶回転法でチルト角を測定した。また、チルト角が90°に近い場合には、セルを偏向顕微鏡で観察し、視野の中心付近のアイソジャイアーアーを観測することにより、チルト角がほぼ90°であることを確認した。

改質することができる。更に、液晶表示素子の配向膜用のポリイミドの場合には、このジアミノベンゼン誘導体のモル分率を調節することにより広い範囲に渡りチルト角を制御することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長瀬 裕
神奈川県相模原市南台1-9-2

(72)発明者 秋山 映一
神奈川県藤沢市藤沢96
(72)発明者 高村 百合子
神奈川県相模原市上鶴間3552-3